



REAKSI MAILLARD

1.1 SEJARAH DAN PERKEMBANGANNYA

Fenomena reaksi Maillard pertama kali ditemukan pada tanah, yaitu pada sedimen pasir laut. Pada sedimen pasir laut kaya polimer nitrogen dan gula pereduksi yang berasal dari organisme laut (*Ikan et al.*, 1996). Dengan adanya polimer yang mengandung nitrogen dan gula pereduksi serta terjadi pemanasan, menurut Maillard pada tahun 1912 dapat terjadi suatu reaksi yang dinamakan reaksi Maillard.

Louis-Camille Maillard adalah orang yang pertama mengamati pembentukan warna coklat dari reaksi antara gula pereduksi dengan asam amino. Pengamatan tersebut terjadi ketika Maillard melakukan percobaan cara sintesis protein dari campuran D-glukosa dengan asam amino sistem larutan pekat semi kering. Reaksi yang menimbulkan pencoklatan tersebut akhirnya disebut reaksi Maillard yang juga dikenal dengan nama reaksi pencoklatan non enzimatis. Penemuan Maillard pada tahun 1912 mendorong ilmuwan lain melakukan penyelidikan lanjut tentang fenomena-fenomena yang terjadi pada reaksi gula pereduksi dengan asam amino.

Sekitar 40 tahun kemudian, yakni pada tahun 1950-an diketahui reaksi Maillard berkontribusi terhadap pembentukan aroma, warna, rasa dan perubahan tekstur bahan pangan terolah dengan panas dan tersimpan dalam waktu yang relatif lama. Pengertian pembentukan aroma tersebut menjadi lebih jelas setelah teknik analisis kromatografi gas-spektrometer massa (CG-MS) berkembang pada tahun 1960-an

terutama penggunaannya untuk identifikasi komponen volatil bahan pangan. Kajian kontribusi reaksi Maillard dalam bahan pangan terolah dengan panas terus berlanjut dan telah banyak memberi sumbangan terhadap pengembangan kimia pangan. Reaksi Maillard dalam bahan pangan sangat kompleks yang disebabkan oleh kompleksnya komponen bahan pangan tersebut. Hal ini berakibat pemahaman secara mendalam peranan reaksi Maillard dalam bahan pangan sukar tercapai. Pemahaman menjadi lebih jelas dengan menggunakan sistem dimana komponen penyusun bahan dapat diatur serta pengaruh lingkungan dapat dikendalikan. Sistem seperti itu dikenal dengan nama sistem model.

1.2 PERAN REAKSI MAILLARD

Dengan sistem model telah menghasilkan beberapa informasi tentang peran reaksi Maillard dalam bahan pangan terolah dengan panas dan tersimpan dalam waktu relatif lama. Demikian pula telah banyak menghasilkan informasi mekanisme reaksi awal. Reaksi pembentukan senyawa intermediet dan pembentukan produk-produk stabil. Dalam bahan pangan, reaksi Maillard terjadi antara gugus karbonil gula produksi dengan gugus asam amino bebas, residu rantai peptida dan protein. Gugus α - amino residu lisin yang terikat pada peptida dan protein berperan penting dalam reaksi yang disebabkan kereaktifannya yang relatif tinggi. Selain gugus amino residu peptida dan protein, gugus α - amino terminal juga berperan dalam reaksi Maillard.

Selain berperan dalam pembentukan warna, aroma dan rasa, reaksi Maillard dalam bahan pangan dapat menyebabkan penurunan nilai gizi pangan, menghasilkan komponen yang bersifat toksik, antinutrisi, mutagenik, karsinogenik, antikarsinogenik, antimikroba, antioksidan dan komponen senyawa antibodi. Penurunan nilai gizi pangan disebabkan karena keterlibatan asam-asam amino esensial dan beberapa jenis vitamin dalam reaksi Maillard. Produk reaksi Maillard yang bersifat mutagenik dan karsinogenik pada umumnya senyawa-senyawa amino heterosiklik seperti imidazoquinolin (mutagenik) dan N,N-dimetilnitrosamin (karsinogenik). Reaksi antara laktosa dengan protein

membentuk laktosa-protein dilaporkan bersifat antibodi. Beberapa produk reaksi Maillard senyawa N heterosiklik dan S heterosiklik dilaporkan berperan sebagai antioksidan dan antikarsinogenik.

Pada tahun 1980-an mulai dilaporkan reaksi Maillard berlangsung dalam *in vivo* (dalam tubuh mahluk hidup) dengan fenomena yang serupa dalam bahan pangan (*in vitro*). Reaksi Maillard *in vivo* pertama kali teramati pada pasien yang menderita diabetes abnormal. Pasien penderita diabetes kadar glukosa darah tinggi. Glukosa ini bereaksi dengan protein plasma darah membentuk kompleks glukosa-protein melalui ikatan silang yang dikenal dengan istilah glikosilasi non enzimatik. Senyawa glukosa-protein terdeteksi dalam urin penderita diabetes. Kajian lebih lanjut memberi informasi glikosilasi non enzimatik meningkatkan fungsi ketuaan dan diabetes, Protein lensa mata dapat mengalami glikosilasi non enzimatik membentuk senyawa kompleks melapisi lensa mata yang dikenal dengan istilah katarak. Selain itu teramati pula kerusakan DNA yang disebabkan reaksi Maillard, yakni reaksi antara glukosa dengan amin heterosiklik penyusun asam nukleat (DNA dan RNA).

Fenomena reaksi Maillard dalam tubuh mamalia sebenarnya telah dihipotesiskan sejak awal penemuan Maillard, bahkan ketika itu telah ada dugaan reaksi Maillard telah ada sejak ditemukannya api. Saat ini kajian reaksi Maillard secara intensif lebih terfokus pada komponen protein, karbohidrat lipida pangan, terutama dalam kaitannya dengan metabolisme tubuh manusia. Beberapa produk reaksi Maillard yang hingga kini belum terlalu jelas adalah produk reaksi Maillard yang tidak mudah menguap (non volatil) berbobot molekul sedang, baik yang berwarna maupun yang tidak berwarna. Pada sisi lain komponen ini sangat berperan terhadap kesehatan manusia seperti senyawa-senyawa mutagenik dan karsinogenik. Ketidakjelasan tersebut terutama disebabkan keterbatasan teknik analisis komponen non volatil berbobot moleku sedang.

1.3 RANGKUMAN

Louis-Camille Maillard adalah orang yang pertama mengamati pembentukan warna coklat dari reaksi antara gula pereduksi dengan asam amino. Pengamatan tersebut terjadi ketika Maillard melakukan percobaan cara sintesis protein dari campuran D-glukosa dengan asam amino sistem larutan pekat semi kering. Reaksi yang menimbulkan pencoklatan tersebut akhirnya disebut reaksi Maillard yang juga dikenal dengan nama reaksi pencoklatan non enzimatis. Selain berperan dalam pembentukan warna, aroma dan rasa, reaksi Maillard dalam bahan pangan dapat menyebabkan penurunan nilai gizi pangan, menghasilkan komponen yang bersifat toksik, antinutrisi, mutagenik, karsinogenik, antikarsinogenik, antimikroba, antioksidan dan komponen senyawa antibodi.

1.4 LATIHAN SOAL

1. Senyawa apa saja yang menyebabkan terjadinya reaksi Maillard?
2. Apa kontribusi Produk Reaksi Maillard terhadap bahan pangan yang mengalami pengolahan dan penyimpanan?
3. Fenomena reaksi Maillard yang berlangsung secara *in vivo* (dalam tubuh makhluk hidup) dengan fenomena yang serupa dalam bahan pangan (*in vitro*) terjadi pada penderita penyakit apa?
4. Apa yang dimaksud dengan glikosilasi non enzimatis?
5. Apa penyebab penyakit katarak?

1.5 UMPAN BALIK DAN TIDAK LANJUT

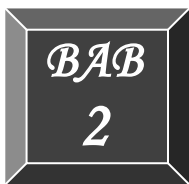
Cocokkanlah jawaban saudara dengan kunci jawaban latihan soal yang ada di bagian akhir modul ini, hitunglah jawaban saudara yang benar, kemudian gunakan rumus di bawah ini untuk mengetahui tingkat penguasaan saudara terhadap materi kegiatan I.

$$\text{Rumus: } \frac{\text{Jumlah jawaban saudara yang benar}}{5} \times 100 \%$$

Arti tingkat penguasaan yang saudara capai:

90% - 100%	= baik sekali
80% - 89%	= baik
70% - 79%	= cukup
< 69%	= kurang

Kalau saudara mencapai tingkat penguasaan 80% atau lebih, saudara dapat meneruskan pada bab selanjutnya. Jika kurang dari 80% saudara harus mengulang kegiatan belajar pada bab ini lagi, terutama bagian yang saudara belum kuasai.



BAB 2

MEKANISME REAKSI MAILLARD

2.1 MEKANISME REAKSI MAILLARD SECARA UMUM

Reaksi Maillard sangat kompleks, saling berhubungan satu terhadap yang lain membentuk suatu jaringan proses. Hodge pada tahun 1953 menyederhanakan reaksi tersebut ke dalam satu skema, yang kemudian dimodifikasi oleh Nursten (1990) dan disempurnakan lagi oleh Ho (1996) yang dapat dilihat pada Gambar 2.1.

Pada dasarnya reaksi Maillard dibagi menjadi tiga tahap: tahap awal, intermediet dan tahap akhir. Pada tahap awal terjadi pembentukan glikosilamin N-tersubstitusi dan penyusunan ulang (rearrangement) glikosilamin. Pada tahap intermediet (tahap antara) berlangsung reaksi dehidrasi membentuk furfural ($-3\text{H}_2\text{O}$) atau membentuk redukton ($-2\text{H}_2\text{O}$); terjadi fisi yang melibatkan interaksi asam amino dengan senyawa-senyawa dikarbonil baik dehidroreduktan maupun produk-produk fisi, dehidroreduktan atau aldehid Strecker menjadi produk-produk berberat molekul tinggi (melanoidin) melalui interaksinya dengan senyawa amin.

2.1.1 Tahap awal

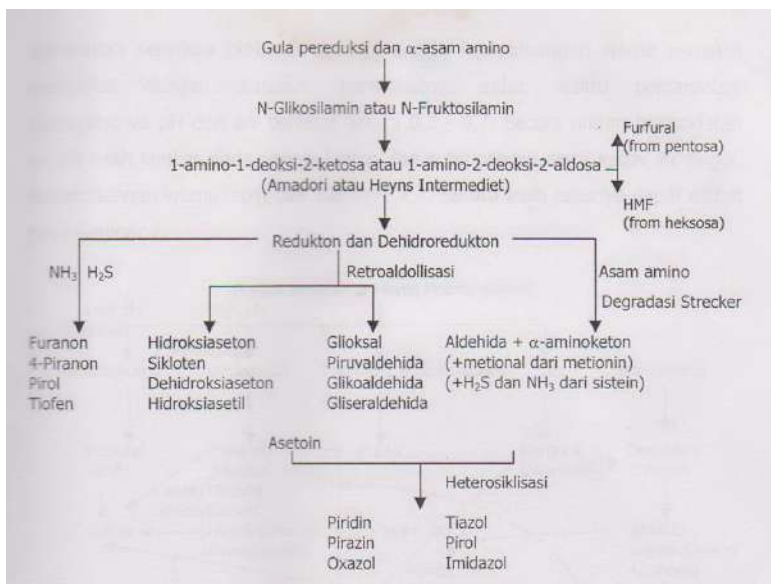
Pada tahap awal terjadi reaksi kondensasi senyawa karbonil dengan senyawa amino membentuk glikosilamin N-tersubstitusi melalui pembentukan basa Schiff yang reversibel seperti terlihat pada Gambar 2.2. Basa Schiff kemudian melakukan pengaturan ulang (rearrangement) membentuk senyawa intermediet rekatif, seperti 1-

deoksiglukoson dan 3-deoksiglukoson melalui pengaturan ulang amino-deoksialdosa atau deoksiketosa dengan amadori atau Heyns rearrangement. 1-Deoksiglukoson atau 3-deoksiglukoson melalui reaksi retroaldol membentuk α -dikarbonil reaktif, seperti piruvaldehida dan diasetil. Komponen-komponen reaktif ini kemudian bereaksi dengan komponen lain, seperti pirazin, piridon, pirol, furan dan lain sebagainya (HO, 1996). Laju reaksi kondensasi pada reaksi pembentukan glikosilamin N-tersubstitusi mencapai maksimum pada kondisi lingkungan asam lemah ($\text{pH} < 7$) untuk gula aldosa. Hal tersebut memberi keterangan reaksi dikatalisis oleh asam. Glikosilamin yang terbentuk selanjutnya mengalami penyusunan ulang yang disebut penyusunan ulang Amadori (rearrangement Amadori) membentuk 1-amino-1-deoksi-2-ketosa yang dikenal dengan nama Amadori Rearrangement Product (ARP).

Glikosilamin N-tersubstitusi (secara umum disebut dengan aldosilamin N-tersubstitusi) termasuk amin sekunder yang dapat bereaksi dengan senyawa aldosa lain membentuk diketosamin melalui penyusunan ulang. Keadaan ini telah dibuktikan oleh Anet (1964) yang berhasil mengisolasi ARP ganda (di-D-fruktosa-glisin) dari hasil reaksi D-fruktosa-glisin dengan manosa dan glisin dengan glukosa.

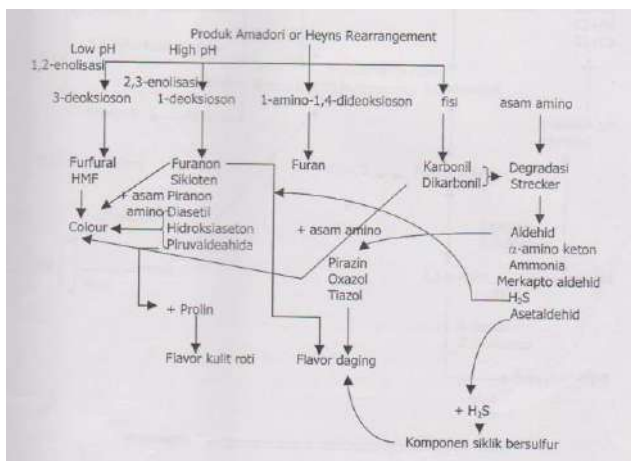
Reaksi antara ketosa dengan senyawa amino membentuk 2-amino-2-deoksialdosa melalui penyusunan ulang Heyns yang dikenal dengan nama Heyns Rearrangement Product (HRP). HRP, nama lainnya ketosilamin N-tersubstitusi analog dengan ARP, nama lainnya aldosilamin N-tersubstitusi. Reaksi penyusunan ulang Heyns menghasilkan senyawa kiral dengan pusat asimetri pada atom karbon dua, sehingga dari reaksi fruktosa dengan amin akan menghasilkan 2-amino-2-deoksiglukosa dan 2-amino-2-deoksimanosa. Produk yang terbentuk sangat bergantung dari jenis senyawa amino asalnya. Reaksi antara D-fruktosa dengan amonia atau amin primer menghasilkan 2-amino-2-deoksiglukosa, sedangkan reaksi antara D-fruktosa dengan asam α -amino menghasilkan campuran glukosa-amino, manosa-amino dan fruktosa-amino dengan persentase komposisi yang bervariasi.

Persentase komposisi bergantung pada jenis asam amino dan kondisi reaksi.



Gambar 2.1 Mekanisme Reaksi Maillard (Ho, 1996)

Mekanisme reaksi Maillard di dalam HO (1996) disempurnakan lagi oleh Mlotkeewiez (1998) (Gambar 2.2), bahwa kondensasi asam amino dengan gula pereduksi selain dapat membentuk Amadori dan Heyns rearrangement, juga dapat membentuk produk fisi lewat radikal bebas tanpa melalui amadori dan Heyns rearrangement. Apabila melalui produk Amadori atau Heyns rearrangement maka dapat membentuk : 1) 3-deoksioson pada proses 1,2-enolisasi dan pH rendah; 2) 1-deoksioson, pada proses 2,3-enolisasi dan pH tinggi, dan 3) 1-amino-1,4-dieoksioson. Melalui reaksi kompleks seperti seperti dehidrasi, eliminasi, siklisasi, fisi dan fragmentasi membentuk flavor intermediet dan senyawa flavor. Jalan yang paling penting adalah degradasi Strecker, yang mana asam amino bereaksi dengan karbonil untuk membentuk senyawa intermediet reaktif.



Gambar 2.2 Mekanisme reaksi Maillard (Mlotkeewiez 1998)

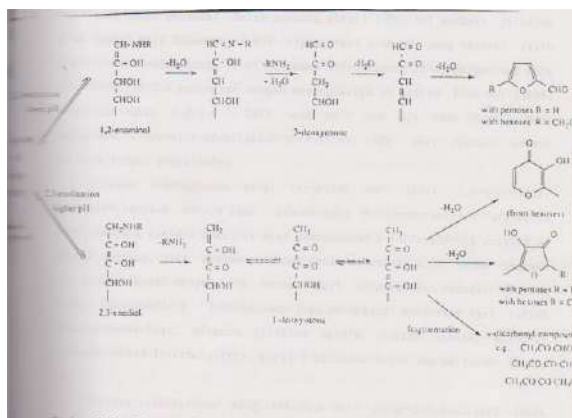
ARP merupakan senyawa intermediet reaksi Maillard yang sangat penting dalam bahan pangan, sebab intermediet ini bertanggung jawab terhadap pembentukan flavor dan warna kebanyakan bahan pangan terolah dengan panas. Keberadaan ARP dalam beberapa komoditi telah teridentifikasi seperti kecap, tepung tomat, teh hitam, daging panggang, miso, wine putih, sake, malt dan sayuran kering.

Pengaruh pH terhadap laju pembentukan ARP nampaknya saling bertentangan. Pada satu pihak menyatakan tahap awal reaksi Maillard berlangsung lebih cepat pada kondisi reaksi yang sedikit asam, di pihak lain menyatakan kecepatan reaksi Maillard meningkat sejalan dengan meningkatnya nilai pH. Keadaan tersebut menurut Namiki (1998) dapat dijelaskan dengan adanya tambahan mekanisme reaksi yang terjadi pada kondisi netral dan basa. Tambahan mekanisme reaksi melibatkan frakmentasi gula. Penjelasan tersebut berdasarkan terbentuknya fragmen-fragmen berat atom karbon dua dan tiga pada tahap awal reaksi Maillard. Fragmen berat atom karbon dua terbentuk sebelum pembentukan ARP, sedangkan fragmen berat atom karbon tiga terbentuk setelah pembentukan ARP (dibentuk dari ARP). Berdasarkan pengamatan Namiki, Nursten (1990) mengusulkan satu

jalur tambahan, yaitu terbentuknya produk-produk fisi langsung dari glikosilamin N-tersubstitusi. Fragmen tersebut masing-masing glikoaldehid dan glikoksal (fragmen beratom karbon dua) dan gliseraldehid dan metilglioksal untuk fragmen beratom tiga. Produksi produk-produk fisi meningkat dengan meningkatnya pH yang seiring dengan peningkatan laju pembentukan warna coklat. Hal ini memberi petunjuk fragmentasi gula berperan penting mempercepat reaksi Maillard.

2.1.2 Tahap Intermediet

Pada tahap intermediet terdapat empat jalur yang terlibat, tiga jalur berasal dari ARP secara langsung sedangkan satu jalur tidak langsung yang disebut jalur degradasi Strecker. Jalur pertama disebut jalur 1,2-enolisasi menghasilkan 3-deoksioson, jalur kedua disebut jalur 2,3-enolisasi menghasilkan 1-deoksioson (Gambar 2.3). Kedua jalur ini telah dipahami sejak lama. Jalur ketiga yang melibatkan pembentukan 1-amino-1,4-dideosioson sebagai senyawa intermediet adalah penemuan terbaru dimana keberadaannya secara tidak langsung menggunakan analogi pembentukan kuinoksalin. Jalur keempat adalah jalur degradasi Strecker yang melibatkan degradasi asam amino melalui reaksi antara asam amino dengan senyawa dikarbonil



Gambar 2.3 Dekomposisi ARP melalui 1,2 dan 2,3-enolisasi

Jalur kelima, yang melibatkan pembentukan intermediat 4-deoksioson, telah dikenal sebagai salah satu jalur pembentukan asam gluisosakarinat (dihasilkan dari campuran reaksi antara basa dengan gula) dan pembentukan 2-hidroksi asetilfuran. Pada Gambar 2.4 nampak terlihat pembentukan 3-deoksioson bersifat irreversibel, sedangkan pembentukan 1-deoksioson bersifat reversibel. Jalur 1,2-enolisasi lebih baik dalam suasana asam, sedangkan jalur 2,3-enolisasi lebih baik dalam suasana alkali. Hal ini memberi petunjuk arah reaksi dari dekomposisi ARP dipengaruhi oleh pH, yang berarti rasio pembentukan 1-deoksioson (1-d) terhadap 3-deoksioson (3-d) bergantung pada pH. Rasio 1-d/3-d meningkat dengan meningkatnya pH sistem.

Senyawa 3-deoksioson yang terbentuk dari jalur 1,2-enolisasi, merupakan senyawa antara pada pembentukan 5-hidroksimetil-2-furaldehid (HMF)(senyawa asal heksosa) atau pembentukan 2-furfuraldehid melalui 3-deoksipentosa, jika senyawa asalnya pentosa (Gambar 2.3). kedua senyawa ini telah dikenal dengan baik berasal dari 3-deoksioson sebagai senyawa antara (intermediat). 3-deoksioson juga merupakan prekursor dari lakton asam metasakarinat, piranon, piridinium betain, lakton, laktam, pirol-2-karboksaldehid 1-tersubstitusi, pirol-2-karboksaldehid dan maltosin (Ledl dan Schleicher, 1990).

Senyawa 1-deoksioson yang terbentuk dari jalur 2,3-enolisasi dapat mengalami dekomposisi membentuk reduktan dan produk-produk fisi seperti diasetil dan piruvaldehid. 1-deoksioson belum dapat diisolasi dari sistem model reaksi Maillard, akan tetapi keberadaannya diperkuat oleh hasil percobaan Beck dan kawan-kawan (1988) yang melakukan refluks campuran 1-deoksi-1-piperidino-D-fruktosa dengan o-fenilendiamin dalam larutan buffer fosfat pH 7 selama 10 jam. Hasil refluks menghasilkan 2-metil-3-(1,2,3-trihidroksipropil) kuinoksalin dengan konsentrasi tinggi, yang memberi petunjuk terbentuknya 1-deoksioson sebagai hasil antara.

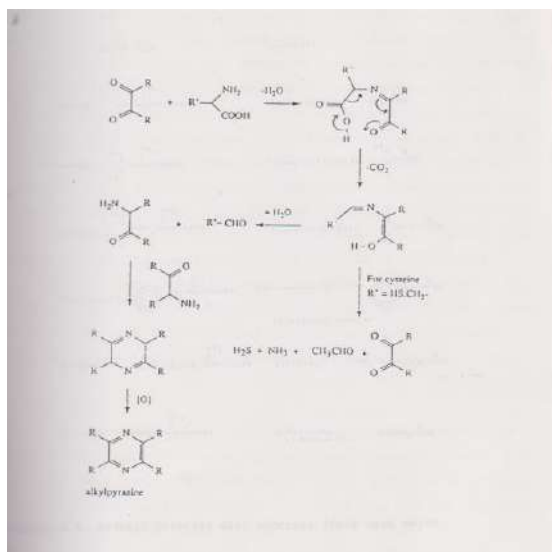
Senyawa 1-deoksioson merupakan prekursor pembentukan senyawa-senyawa flavor bahan pangan seperti turunan furanon dan piranon, prekursor pembentukan amino reduktan, produk-produk

fragmentasi gula, heksosa reduktan, pirolinon dan piridon (Ledl dan Schleicher, 1990).

Senyawa 1-amino-1,4-dideoksioson produk jalur ketiga langsung dari ARP belum dapat diisolasi, akan tetapi pembentukan beberapa produk reaksi Maillard hanya dapat dijelaskan dengan mengasumsikan 1-amino-1,4-dideoksioson sebagai intermedietnya. Hal ini dapat dicontohkan sebagai berikut, pemanasan piperidinomaltulosa dengan O-fenilendiamin pada kisaran pH antara 4 dan 7, menghasilkan turunan kuinoksalin. Pembentukan turunan kuinoksalin membutuhkan 1-amino-1,4-dideoksioson sebagai intermediet.

Degradasi Strecker sebagai jalur keempat pada tahap intermediet menghasilkan senyawa aldehid (disebut aldehid Strecker) dan senyawa pirazin atau turunannya (Gambar 2.4). Reaksi awal melibatkan kondensasi antara senyawa α -dikarbonil dengan asam α -amino membentuk aldehid Strecker dan α -aminoketon. Alfa aminoketon yang terbentuk berkondensasi dengan sesamanya, dengan furfural dan produk dehidrasi lainnya yang pada akhirnya terbentuk pigmen berwarna coklat. Aldehid Strecker yang terbentuk dicirikan oleh asam amino asalnya.

Pembentukan 4-deoksioson pada jalur kelima dalam tahap intermediet reaksi Maillard belum dapat dikonfirmasi. Walaupun demikian, dapat dihasilkan dari isolasi 4-deoksioson dari produk degradasi maltosa dalam larutan natrium hidroksida 0.05 M yang diinkubasi pada suhu 25°C selama 5 jam dalam suasana bebas oksigen. Produk degradasi maltosa tersebut diatas adalah asam D-glukoisosakarinat. Dengan dasar tersebut timbul asumsi 4-deoksioson terbentuk selama reaksi Maillard, dan pembentukan beberapa senyawa yang telah diisolasi dari sistem reaksi Maillard seperti 2-hidroksiasetilfuran, 2-hidroksiasetilpirol dan 2-hidroksimetilpiridium betain, paling baik dijelaskan melalui intermediet 4-deoksioson (Ledl dan schleicher,1990).

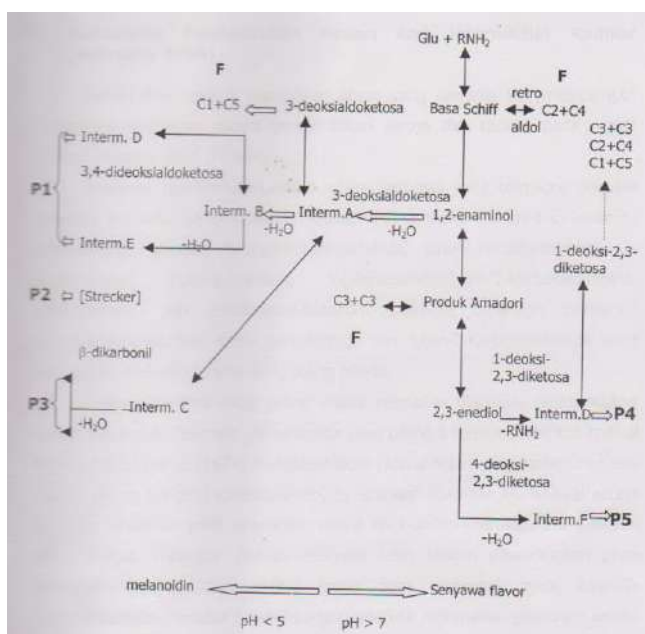


Gambar 2.4 Degradasi Strecker

2.1.3 Tahap Akhir

Pada tahap akhir reaksi Maillard, banyak senyawa-senyawa yang terbentuk pada tahap intermediet, seperti turunan enamiol, analog gula berberat molekul rendah dan produk karbonil tidak jenuh, bereaksi lebih lanjut dengan berbagai cara termasuk polimerisasi yang akhirnya membentuk polimer berwarna coklat yang disebut melanoidin sebagai produk akhir reaksi Maillard. Reaksi-reaksi utama yang terlibat dalam tahap akhir ini mencakup kondensasi aldol, reaksi aldehid dengan amin dan pembentukan senyawa heterosiklik bernitrogen.

Tahap akhir dari reaksi Maillard juga merupakan pembentukan polimer dan kopolimer nitrogen berwarna coklat. Perkembangan warna merupakan hal yang penting untuk reaksi selanjutnya. Ada dua kelas senyawa berwarna, yaitu senyawa berberat molekul rendah -2 sampai 4 cincin- dan melanoidin, yang merupakan senyawa berberat molekul tinggi. Perkembangan warna semakin meningkat dengan semakin meningkatnya suhu, waktu pemanasan, meningkatnya pH dan aw berkisar antara 0,3 – 0,7. Secara umum pencoklatan terjadi lebih lambat pada sistem kering dan suhu rendah serta kadar air tinggi. Perkembangan warna lebih baik pada pH >7. Secara lebih jelasnya dapat dilihat pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5 Mekanisme reaksi Maillard (Tressl *et al*/ 1994)

Selain itu Tressl *et al.*, (1994) juga mengungkapkan mekanisme reaksi Maillard dengan berbagai produk intermediat dari berbagai fragmentasi. Fragmentasi dari heksosa dapat menjadi C1+ C5, C2 + C4 dan C3+ C3. Dari fragmentasi-fragmentasi ini dapat

dibentuk beberapa kelompok produk, yaitu P1 – P5. Produk melalui 3-deoksialdeketosa dengan fragmentasi C1 + C5 adalah 10 melalui 3,4-dedeoksialdocketosa (P1); 2) melalui degradasi Strecker (P2); 3) melalui β -dikarbonil (P3). Adapun P4 melalui 1-deoksi-2,3-diketosa dan P5 melalui 4-deoksi-2,3-diketosa dengan fragmentasi C3+C3, C2+C4 dan C1 + C5. Lebih jelasnya dapat dilihat pada Gambar 2.5.

2.2 MEKANISME REAKSI MAILLARD PADA PEMBENTUKAN SENYAWA SPESIFIK

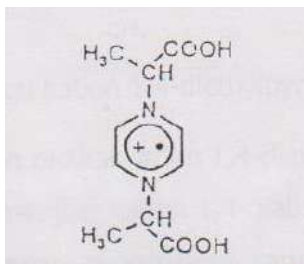
2.2.1 Mekanisme Pembentukan Produk Reaksi Maillard Non Sulfur.

a. Mekanisme Pembentukan Pirazin dari Intermediet Radikal (Hofmann, 1999)

Prekursor pembentukan warna adalah senyawa yang tergolong sebagai senyawa karbonil, yaitu glukosa, xilosa, N-(1-deoksi-D-fruktos-1-il)-L-alanin, glikoaldehida, glioksal, furan-2-karboksaldehida, pirol-2-karboksaldehida, 2-oksopropanal, butana-2,3-dion, 5-(hidroksimetil) furan-2-karboksaldehida, gliseraldehida, dan 2-hidroksi-3-butanon. Di antara beberapa prekursor pembentukan warna maka glikoaldehida dan furan-2-karboksaldehida yang merupakan prekursor warna yang paling efektif.

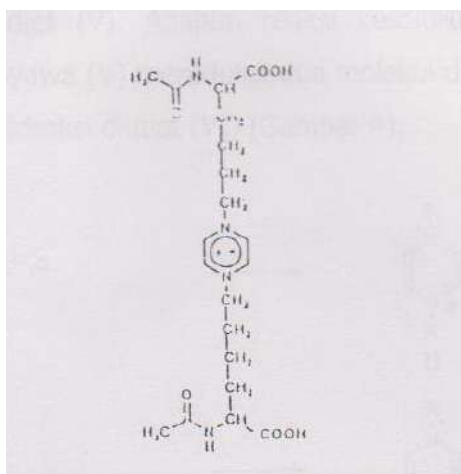
Prekursor warna yang paling efektif tersebut kemudian dianalisis pembentukan radikal bebasnya. Ternyata glikoaldehida yang paling intens membentuk radikal bebas. Hayashi *et al.* (1997) mengidentifikasi radikal bebas yang terbentuk yaitu radikal kation 1,4-bis (1-carboxy-1-ethyl) pirazynium (Gambar 2.6). Radikal kation ini juga terbentuk pada prekursor warna N-(1-deoksi-D-fruktos-1-il)-L-alanin atau glioksal. Walaupun radikal terbentuk lebih rendah dibandingkan pada glikoaldehida. Padahal furan-2-karboksaldehida merupakan prekursor warna yang efektif. Hal ini diduga bahwa pembentukan warna pada reaksi Maillard lanjut yang berasal di

intermediet, seperti furan- atau pirol-2-karboksaldehida melewati mekanisme ionik, sedangkan reaksi pencoklatan pada glikoaldehida diduga dihubungkan dengan radikal intermediet.



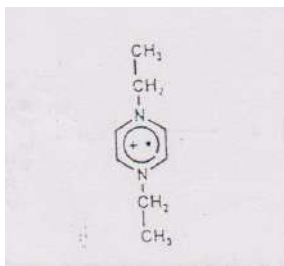
Gambar 2.6 Struktur radikal kation 1,4-bis(1-carboxy-1-ethyl)pyrazinium

Selain asam amino alanin, lisin juga dapat membentuk radikal bebas kation. Pemanasan campuran N-asetil-L-lisin dengan glukosa atau glikoaldehida, maka akan terbentuk senyawa berwarna coklat yang diidentifikasi sebagai radikal kation 1,4-bis(acetylamino-5-carboxy-1-pentyl)pyrazinium (Gambar 2.7)



Gambar 2.7 Struktur radikal kation 1,4-bis(acetylamino-5-carboxy-1-pentyl)pyrazinium

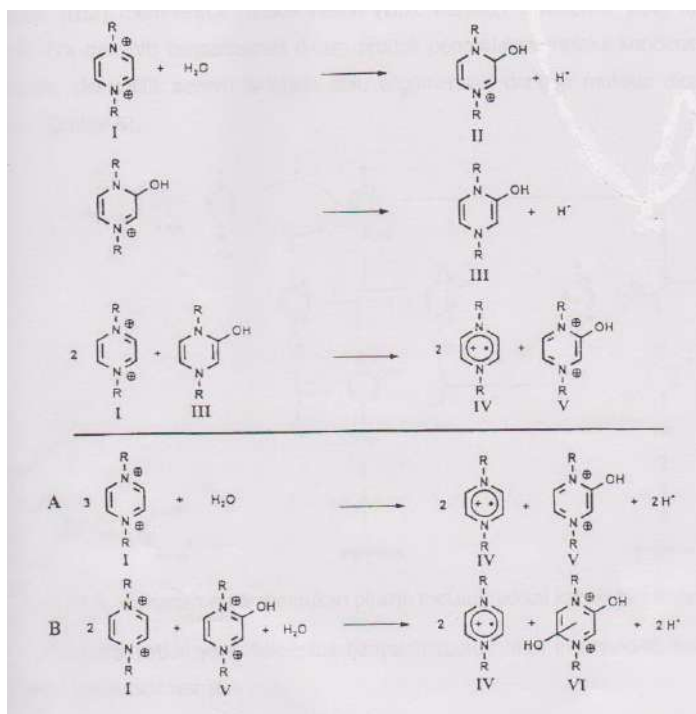
Mekanisme pembentukan radikal bebas pada reaksi Maillard diawali dengan pendapat Namiki dan Hayashi (1988) yang mendeteksi radikal kation 1,4-dialkilpirazinium yang dibentuk pada reaksi intermediet. Apabila produk tersebut teroksidasi satu elektron, maka menjadi 1,4-dialkilpirazinium diquarternier garam (diquat), maka dapat menjadi prekursor warna. Adapun Hofmann (1999) menggunakan radikal bebas 1,4-dietilpirazinium sebagai prekursor warna (Gambar 2.8).



Gambar 2.8. Struktur radikal kation 1,4-diethylpirazinium

Mekanisme pembentukan radikal kation 1,4-dietilpirazinium adalah hidrasi diquat 1,4-dietilpirazinium (I) menjadi kation 1,4-dialkil-2-hidroksipirazinium (II) sebagai intermediet awal. Pelepasan proton membentuk 1,4-dialkil-2-hidroksi-1,4-dihidropirazin (III). Intermediet ini tereduksi dan bereaksi melalui pemindahanelektron tunggal dengan dua molekul diquat membentuk dua molekul radikal kation 1,4-dialkilpirazinium (IV) dan 1,4-dialkil-2-hidroksipirazinium (V).

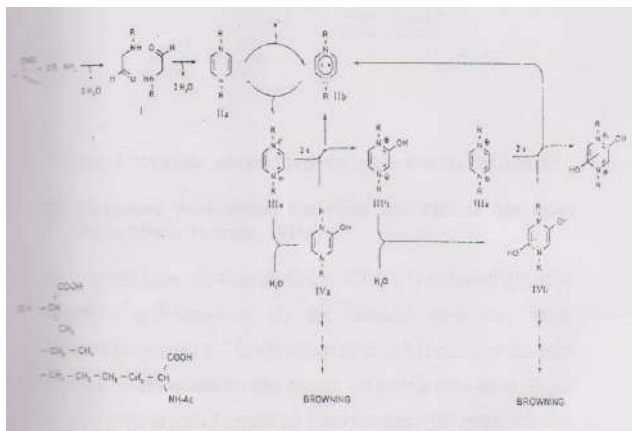
Reaksi keseluruhannya adalah A, yaitu 1/3 diquat asli (1) membentuk intermediet (V). Adapun reaksi keseluruhan B, setelah terjadi penambahan air, senyawa (V) mereduksi dua molekul diquat (I) dan teroksidasi sendiri membentuk hidroksi diquat (VI) (gambar 2.9)



Gambar 2.9 Mekanisme Pembentukan radikal kation 1,4-dialkilpirazinium

Senyawa hidrospirazin yang terbentuk melalui intermediet diquat dikonfirmasi dengan mereaksikan glikoaldehid dan etilamin. Dua molekul alkilaminoasetaldehid (I) – yang dibentuk dari glikoaldehid dan amino – dikondensasi membentuk 1,4-dialkil-1,4-dihidropirazin (IIa). Apabila (IIa) teroksidasi, maka akan terbentuk radikal kation 1,4-dialkil-pirazinium (IIb). Ketidakproporsionalan radikal kation pirazinium mengakibatkan terbentuknya 1,4-dialkilpirazinium diquarterner garam (IIIa) dan dihidropirazin (IIa). Hidrasi yang cepat dari diquat (IIIa) membentuk 2-hidroksi-1,4-dialkil-1,4-dihidropirazin (IVa).

Reduksi dua molekul diquat (IIIa) menghasilkan dihidroksi-1,4-dihidropirazin (IVb).



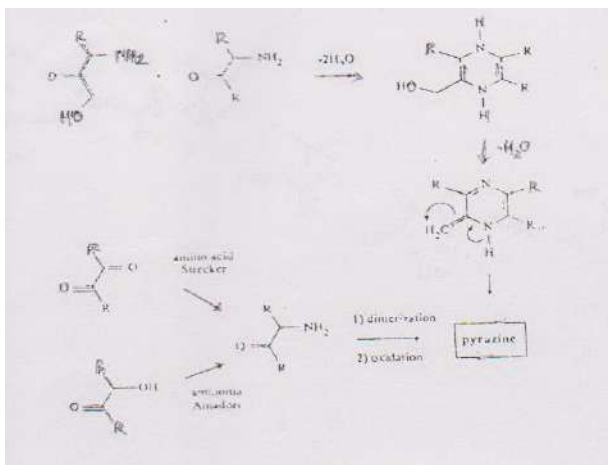
Gambar 2.10 Mekanisme pembentukan pirazin melalui radikal kation pirazinium

Transfer elektron tunggal pada dua molekul diquat (IIIa) membentuk radikal kation (IIb). Karakter nukleofilik yang kuat pada IVa dan IVb berpartisipasi dalam produk pencoklatan melalui kondensasi dengan elektrofilik seperti aldehida atau oligomerisasi dengan molekul diquat lain (Gambar 2.10). Radikal kation yang terbentuk hanyalah suatu reaksi intermediat, bukan sebagai prekursor warna.

b. Mekanisme Pembentukan Pirazin melalui Proses Dimerisasi dan Dehidrasi (Yaylayan *et al.*, 2000)

Pirazin dapat dibentuk dengan dimerisasi α -aminokarbonil dan diikuti dengan oksidasi. Apabila reaktannya adalah α -amino- α' -hidroksil, maka dilakukan dehidrasi untuk menghasilkan pirazin (Gambar 2.11).

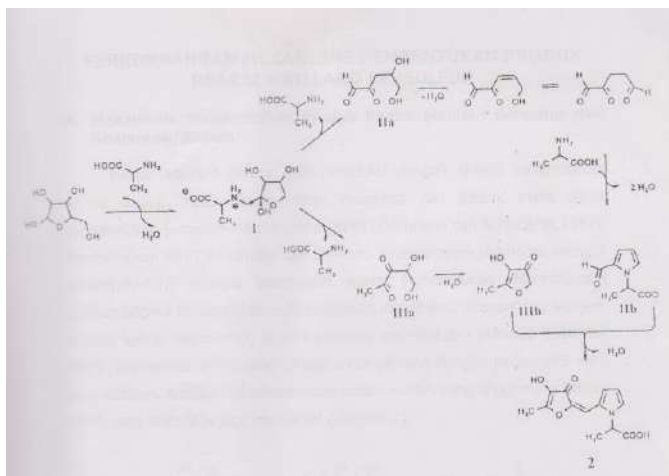
Alpha-amino karbonil dibentuk melalui degradasi Strecker atau Amadori Rearrangement suatu senyawa α -hidroksikarbonil dengan ammonia.



Gambar 2.11 Mekanisme pembentukan pirazin melalui dimerisasi dan dehidrasi

c. Mekanisme Pembentukan Pirol-Furan dari Pentosa dan Asam Amino Primer (Hofmann, 1998d)

Pembentukan(S)-4-hydroxy-5-methyl-2-[(E)-N-(1'-arboxyethyl)pyrrolyl-2-methylidene]-2H-furan-3-one (2) dari campuran xilosa dan alanin. Pembentukan senyawa 2 ini dimulai dengan dehidrasi N-(1-deoxypentulos-1-yl)-L-alanine (I), produk Amadori yang dibentuk dari pentosa dan L-alanin. Terjadi perpindahan pada posisi 3 membentuk 3-deoksipentosa (IIa) setelah hidrolisis. Dehidrasi IIa dan siklisasi dengan satu molekul alanin membentuk N-(1'-carboxyethyl)-2-formylpyrrole (IIb).



Gambar 2.12 Pembentukan senyawa 4-hidroksi-5-metil-2-[(E)-N-(1'-karboxyethyl)pyrrolyl-2-metilidene]-2H-furan-3-one

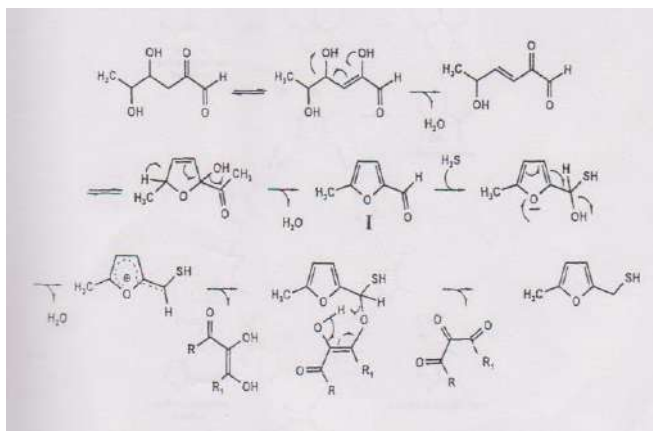
Deaminasi pada posisi satu produk Amadori Rearrangement (I) membentuk 4-hidroksi-5-metil-2H-furan-3-one (IIIb). Reaksi kondensasi antara interemediet metilen aktif (IIIb) dan aldehyd (IIb) membentuk senyawa berwarna 2 (Gambar 2.12).

2.2.2 MEKANISME PEMBENTUKAN PRODUK REAKSI MAILLARD BERSULFUR

a. Mekanisme Pembentukan Produk Reaksi Maillard Bersulfur dari Rhamnosa/Sistein

Reaksi Maillard antara gula pereduksi dengan sistein menghasilkan aroma daging. Pada sistem model rhamnosa dan sistein, maka dapat menghasilkan 5-methyl-2-furfurylthiol (MFFT) (Hofmann dan Schieberle, 1997). Pembentukan MFFT ini dimulai dari dehidrasi 3-desoksioson rhamnosa menjadi 5-methylfurfural sebagai intermediet

kunci. Pembentukan thiohemiasetal dengan adanya penambahan H_2S , pelepasan air, dibantu dengan ring oksigen, reduksi kation intermediet, seperti senyawa enol-oxo dan akhirnya terbentuk MFFT. Konsentrasi MFFT yang dihasilkan tergantung dengan jumlah H_2S yang ditambahkan. Apabila H_2S ditambahkan dalam jumlah yang tinggi maka jumlah MFFT yang terbentuk juga meningkat (Gambar 2.13)

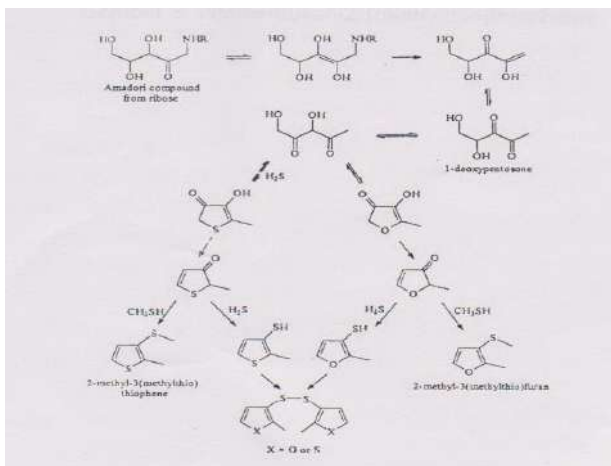


Gambar 2.13 Mekanisme pembentukan MFFT dari Rhamnosa dan H_2S

b. Mekanisme Pembentukan Furan, Thiopenethiol, Sulfida dan Disulfida pada Reaksi Maillard yang mengandung Sistein, Ribosa dan Fosfatidilkolin

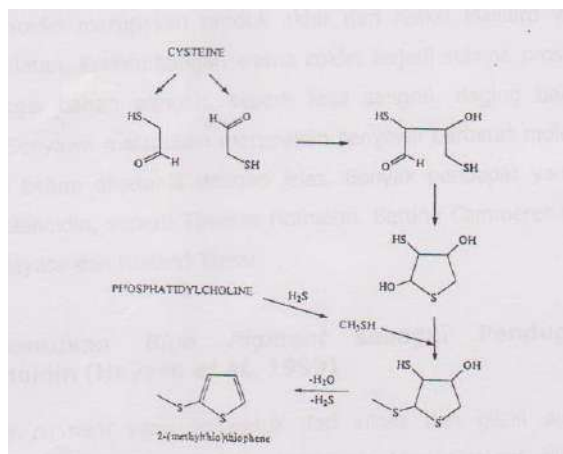
Ada tiga sulfida, 2-methyl-3-(methylthio)furan, 2(or3)-(methylthio)thiophene dan 2-methyl-3-(methylthio)thiophene yang teridentifikasi pada sistem sistein, ribosa, dan fosfolipid (Mottram dan Whitfield, 1995). Komponen-komponen ini tidak terdeteksi pada sistem yang tidak mengandung fosfolipid. 2-Methyl-(methylthio)furan merupakan aroma yang penting pada daging dan kopi. Pembentukan komponen-komponen tersebut melalui jalur 2,3-enolisasi dan dehidrasi produk Amadori ribosa membentuk 1-deoksipentosa. Apabila terjadi dehidrasi pada 1-deoksipentosa, maka membentuk methylhydroxyfuranone dan apabila terjadi penambahan H_2S , maka

terbentuk furanthiol (Gambar 2.15). Hidrogen sulfida dihasilkan dari hidrolisis atau degradasi Strecker sistein. Apabila terjadi pertukaran oksigen dengan sulfur pada ring heterosiklik, maka terbentuk 2-methyl-3-thiophenethiol. Pembentukan metilsulfida karena adanya grup metilthio reaktif, seperti methanethiol (Gambar 2.15). Disulfida dapat dibentuk ketika fosfotidilkolin atau kolin dipanaskan dengan H_2S .



Gambar 2.15 Mekanisme pembentukan furan, thiophenethiol, sulfida dan disulfide

Komponen 2- dan 3- (methylthio)thiophene dibentuk selama degradasi sistein dengan kondensasi 2 molekul merkaptoaldehid dan bereaksi dengan H_2S . Terjadi dehidrasi lagi dan pelepasan H_2S . Akhirnya terbentuk komponen 2- (methylthio)thiophene (gambar 2.15)



Gambar 2.15 Pembentukan 2-(methylthio)thiophene

2.3 RANGKUMAN

Pada dasarnya reaksi Maillard dibagi menjadi tiga tahap: tahap awal, intermediat dan tahap akhir. Pada tahap awal terjadi pembentukan glikosilamin N-tersubstitusi dan penyusunan ulang (rearrangement) glikosilamin. Pada tahap intermedit (tahap antara) berlangsung reaksi dehidrasi membentuk furfural (-3H₂O) atau membentuk redukton (-2H₂O); terjadi fisi yang melibatkan interaksi asam amino dengan senyawa-senyawa dikarbonil baik dehidroreduktan maupun produk-produk fisi, dehidroreduktan atau aldehid Strecker menjadi produk-produk berberat molekul tinggi (melanoidin) melalui interaksinya dengan senyawa amin.

Mekanisme Pembentukan Produk Reaksi Maillard Non Sulfur dapat berupa pembentukan pirazin dari Intermediat , pembentukan pirazin melalui proses dimerisasi dan dehidrasi serta pembentukan pirol-furan dari pentosa dan Asam Amino Primer. Sedangkan mekanisme pembentukan produk reaksi Maillard bersulfur dapat melalui pembentukan produk reaksi Maillard bersulfur dari Rhamnosa/Sistein, pembentukan Furan, Thiopenethiol, Sulfida dan

Disulfida pada Reaksi Maillard yang mengandung Sistein, Ribosa dan Fosfotidilkolin

2.4 LATIHAN SOAL

1. Jelaskan tahapan-tahapan dalam reaksi Maillard? Apa saja senyawa yang terbentuk?
2. Apa yang dimaksud dengan Amadori Rearrangement Product (ARP)? Apa saja produk yang dihasilkan?
3. Apa yang dimaksud dengan Heyns Rearrangement Product (HRP)? Dan produk apa saja yang dihasilkan?
4. Jelaskan empat jalur dari tahap intermediet reaksi Maillard? Jelaskan masing-masing.
5. Senyawa enaminol dihasilkan pada tahap apa dalam reaksi Maillard? Apa perannya dalam pembentukan senyawa melanodin?

2.5 UMPAN BALIK DAN TINDAK LANJUT

Cocokkanlah jawaban saudara dengan kunci jawaban latihan soal yang ada di bagian akhir modul ini, hitunglah jawaban saudara yang benar, kemudian gunakan rumus di bawah ini untuk mengetahui tingkat penguasaan saudara terhadap materi kegiatan II.

$$\text{Rumus: } \frac{\text{Jumlah jawaban saudara yang benar}}{5} \times 100 \%$$

Arti tingkat penguasaan yang saudara capai:

90% - 100%	= baik sekali
80% - 89%	= baik
70% - 79%	= cukup
< 69%	= kurang

Kalau saudara mencapai tingkat penguasaan 80% atau lebih, saudara dapat meneruskan pada bab selanjutnya. Jika kurang dari 80% saudara harus mengulang kegiatan belajar pada bab ini lagi, terutama bagian yang saudara belum kuasai.